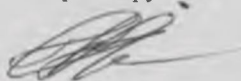


№  
С 38

Электронный архив УГЛТУ

На правах рукописи



**Синяев Константин Андреевич**

**ТЕХНОЛОГИЯ ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПЕРОКСИДОМ  
ВОДОРОДА И ХЛОРИТОМ НАТРИЯ**

Специальность 05.21.03 Технология и оборудование  
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2012

## Электронный архив УГЛТУ

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, Хакимова Фирдавес Харисовна

Официальные оппоненты: Вураско Алеся Валерьевна, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химии древесины и технологии целлюлозно-бумажных производств», ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» Министерства образования и науки РФ.

Пен Роберт Зусьевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Целлюлозно-бумажного производства и химических волокон», ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет» Министерства образования и науки РФ.

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»

Защита состоится 29 мая 2012 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.281.02 при ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет».

Автореферат разослан «28 апреля» 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент



Н.В. Кузубина

# Электронный архив УГЛТУ

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Отбелка целлюлозы – одна из важнейших стадий в производстве беленой целлюлозы для изготовления белых видов бумаги и картона.

Непрерывный рост требований к качеству беленой целлюлозы со стороны потребителей, а также планомерное ужесточение законодательства в области охраны окружающей среды вызывает необходимость в постоянном совершенствовании существующей технологии отбелки целлюлозы. На сегодняшний день основным направлением в развитии технологии является переход на отбелку целлюлозы без применения молекулярного хлора (ECF-технология) либо без применения хлорсодержащих реагентов вообще (TCF-технология). Связано это с необходимостью предотвращения появления в стоках отбелки и в беленой целлюлозе высокотоксичных хлорорганических веществ. На данном этапе развития ECF-технология отбелки считается более целесообразной.

Отбелка по ECF-технологии чаще всего предполагает использование на стадии делигнификации кислородно-щелочной обработки (КЩО), а на стадии добелки – обработку диоксидом хлора. Следует отметить, что проведение КЩО связано с применением конструктивно сложного и дорогостоящего оборудования, т.к. процесс идет при высокой концентрации массы (требуется сгущение) и повышенном давлении. Использование диоксида хлора вызывает необходимость в наличии специального цеха по его получению из взрывоопасного хлората натрия.

Поэтому, разрабатывая новые технологии отбелки, следует обращать особое внимание на упрощение используемого оборудования и рациональный выбор отбельных реагентов, что и предпринято в данной работе.

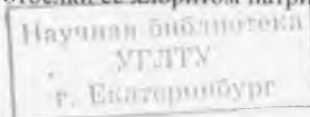
Диссертационная работа выполнялась в рамках «Приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ», утвержденных Указом Президента РФ в 2006 и 2011 годах, раздел «Рациональное природопользование».

**Целью данной диссертационной работы** является разработка научно обоснованной перспективной экологически безопасной ECF-технологии отбелки целлюлозы с использованием пероксидной делигнификации целлюлозы в кислой среде и отбелки хлоритом натрия.

В соответствии с целью диссертационной работы решались следующие задачи:

- исследование возможности и целесообразности изменения существующей технологии отбелки сульфатной целлюлозы с исключением сложного аппаратного узла (КЩО) и отдельного производства диоксида хлора из хлората;

- исследование возможности и целесообразности делигнификации целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде с последующим щелочением (вместо КЩО) и отбелки её хлоритом натрия (взамен диоксида хлора);



## Электронный архив<sup>4</sup> УГЛТУ

- разработка схем отбелки сульфатной (хвойной и лиственной) и бисульфитной целлюлозы с построением математических моделей и оптимизацией условий обработки на отдельных ступенях отбелки;

- выявление основных закономерностей делигнификации целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой и отбелки хлоритом натрия в две ступени с промежуточным окислительным щелочением;

- установление степени окислительной и гидролитической деструкции целлюлозы на различных стадиях процесса делигнификации и отбелки;

- установление закономерностей изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств волокон целлюлозы в процессе отбелки и влияния этих характеристик на показатели качества полученной беленой целлюлозы;

- установление эффективности обессмоливания сульфатной лиственной и бисульфитной целлюлозы при отбелке по разработанным схемам;

- оценка технико-экономических и экологических показателей отбелки сульфатной целлюлозы по разработанной схеме.

**Методы исследований.** Для решения поставленных задач в ходе исследований применялся системный подход, охватывающий физическое и математическое моделирование, стандартные и оригинальные методики анализа, используемые в исследовательской практике по целлюлозно-бумажному производству, с применением современных измерительных средств и вычислительной техники.

**Основные научные положения и результаты работы, выносимые на защиту:**

- обоснование проведения делигнификации сульфатной целлюлозы путем обработки ее пероксидом водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой (вместо КЩО) и отбелки сульфатной и бисульфитной целлюлозы хлоритом натрия (взамен диоксида хлора);

- результаты математического моделирования и разработанные с помощью оптимизации условия обработки сульфатной и бисульфитной целлюлозы на различных ступенях отбелки;

- закономерности изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств целлюлозы в процессе отбелки;

- технология и схемы бесхлорной отбелки сульфатной и бисульфитной целлюлозы, разработанные на основе проведенных исследований;

- экологические показатели отбелки сульфатной целлюлозы по предлагаемой ECF-схеме;

- результаты ориентировочных экономических расчетов и оценка экономической целесообразности отбелки сульфатной целлюлозы по разработанной технологии.

- результаты испытаний полученных образцов целлюлозы в исследовательской лаборатории ООО «Пермский картон».



## Электронный архив УГЛТУ<sup>5</sup>

**Научная новизна работы** заключается в разработке экологичной схемы отбелки сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы без использования элементарного хлора с применением в качестве отбеливающих реагентов только пероксида водорода и хлорита натрия с разработкой математических моделей и оптимизацией условий отдельных ступеней отбелки.

Выявлены основные закономерности делигнификации целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой и отбелки хлоритом натрия (вместо традиционного диоксида хлора) в две ступени с промежуточным окислительным щелочением.

Установлены закономерности изменения физико-химических, структурных и морфологических свойств волокон целлюлозы в процессе отбелки и влияние этих характеристик на показатели качества полученной беленой целлюлозы.

Установлена степень окислительной и гидролитической деструкции целлюлозы на различных стадиях процесса и, соответственно, изменения показателей, отражающих эти процессы и влияющих на физико-механические характеристики беленой целлюлозы.

**Практическая значимость работы.** Разработана упрощенная технология отбелки сульфатной целлюлозы путем использования для делигнификации целлюлозы пероксида водорода в кислой среде с последующей щелочной обработкой (вместо традиционного КЩО) и для отбелки – хлорита натрия вместо диоксида хлора, что позволит либо избежать необходимости в строительстве специального цеха для производства диоксида хлора, либо исключить этот взрывоопасный участок из состава предприятия, где диоксид уже используется.

Предлагаемая схема является экологически надежной, экономически целесообразной и может быть с успехом внедрена на любом действующем предприятии целлюлозно-бумажной промышленности без значительных капиталовложений. Особенно это касается тех предприятий, которые планируют расширить ассортимент выпускаемой продукции путем выработки целлюлозы высокой и стойкой белизны, соответствующей современным требованиям.

Установление динамики изменения в процессе отбелки физико-химических, структурно-морфологических и бумагообразующих свойств позволит регулировать процесс производства беленого полуфабриката для получения качественной продукции определенного целевого назначения.

**Достоверность и обоснованность результатов исследований** базируется на использовании стандартных методик анализа, современных методов исследований, приборов и оборудования; хорошей сходимости теоретических результатов, полученных с использованием разработанных математических моделей, с экспериментальными.

Результаты исследований обработаны методами математической статистики с использованием программного пакета Statgraphics.

## Электронный архив УГЛТУ

**Личный вклад автора.** Все работы по теме диссертации (анализ литературы, разработка математических моделей, обработка и анализ экспериментальных данных) осуществлены автором лично или при его непосредственном участии.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты исследований обсуждены и получили положительную оценку на XII, XIII и XIV Региональных НПК «Химия, экология, биотехнология» в 2010, 2011 и 2012 гг.; на IV Всероссийской НТК по программе «У.М.Н.И.К. Научное творчество молодежи лесному комплексу» в 2010 г. (г. Екатеринбург); на II Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» в 2010 г. (ИТХ УрО РАН, г. Пермь); на VII и IX Всероссийских НПК «Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика» в 2010 и 2011 гг. (выступления отмечены дипломами); на III студенческом региональном конкурсе инновационных проектов по программе «У.М.Н.И.К.» в 2011 г. – получен грант.

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 10 печатных работ, в том числе одна в издании, рекомендованном ВАК РФ, и один патент на изобретение (№ 2445415).

**Объем и структура работы.** Диссертация включает следующие разделы: введение, аналитический обзор, методическую и экспериментальную части, выводы, список использованных литературных источников из .... наименований. Общий объем диссертации – 145 страниц, 27 рисунков, 26 таблиц и 3 приложения.

### Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность исследования и приведены положения, выносимые на защиту.

**В первом разделе (аналитический обзор)** осуществлен критический анализ имеющейся информации; рассмотрены современные представления о процессах, идущих при отбелке целлюлозы; существующие тенденции в развитии технологии отбелки; имеющиеся проблемы и возможные пути их решения. Сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

**Во втором разделе (методическая часть)** представлена методология исследования процессов отбелки целлюлозы, а также указаны методы анализа, использованные для оценки особенностей и закономерностей процессов и полученных результатов.

**В третьем разделе (экспериментальная часть)** приведены результаты исследований по разработке ECF-технологии отбелки сульфатной и бисульфитной целлюлозы. В работе использовалась целлюлоза:

- небеленая сульфатная хвойная производства ОАО «МЦБК» с показателями: степень провара 118 п.е., число Каппа 33,6, разрывная длина 11690 м;
- небеленая сульфатная лиственная целлюлоза производства ОАО «Монди СЛПК» с показателями: степень провара 94 п.е., число Каппа 20, разрывная длина 9520 м;

## Электронный архив УГЛТУ

- небеленая бисульфитная целлюлоза производства ОАО «Соликамскбумпром» с показателями: степень провара 125 п.е. (число Каппа 42,2), содержание «вредной» смолы 27 мг/100г целлюлозы, белизна 60 % и разрывная длина 10450 м.

**Предварительные исследования по разработке схемы отбелки целлюлозы.** Определена возможность катализируемой делигнификации целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде (Пк) с последующей щелочной обработкой (Щ). Осуществлен обоснованный выбор катализатора и кислоты, а также их расходы.

Показана возможность двухступенчатой отбелки делигнифицированной сульфатной целлюлозы хлоритом натрия с промежуточным окислительным щелочением ( $X_{T1}$ -ЩП- $X_{T2}$ ). Для создания на ступенях  $X_{T1}$  и  $X_{T2}$  кислой среды, при которой из хлорита выделяется диоксид хлора, использовали соляную кислоту с добавлением ее до pH 4-5.

В результате, получена схема отбелки сульфатной целлюлозы по ЕСФ-технологии: Пк-Щ- $X_{T1}$ -ЩП- $X_{T2}$ -К, где К – кислотная обработка. В данной схеме реализован принцип чередования кислых и щелочных ступеней, повышающий ее эффективность.

Данная схема отбелки использована в дальнейших исследованиях.

**Исследования по разработке ЕСФ-схемы отбелки сульфатной хвойной целлюлозы.** Для повышения эффективности отбелки сульфатной хвойной целлюлозы по предложенной схеме произведена оптимизация условий обработки целлюлозы на ступени Пк и на ступенях  $X_{T1}$  и  $X_{T2}$  с целью определения оптимального расхода пероксида водорода на стадии делигнификации и хлорита натрия на ступенях отбелки. Условия обработки целлюлозы на ступенях Щ и ЩП были постоянными.

Поставлены три трехфакторных эксперимента (по плану Бокса). Переменные факторы: расход основного отбелочного реагента ( $X_1$ ), температура процесса ( $X_2$ ) и продолжительность обработки ( $X_3$ ). Выходные параметры:

- на ступени Пк: степень провара ( $y_1$ ), выход ( $y_2$ ) и белизна целлюлозы ( $y_3$ ) (данные показатели определяли после ступени Щ, т.е. после обработки по схеме Пк-Щ);
- на ступени  $X_{T1}$ : степень провара ( $y_1$ ), выход ( $y_2$ ) и белизна целлюлозы ( $y_3$ );
- на ступени  $X_{T2}$ : выход ( $y_1$ ), белизна ( $y_2$ ) и разрывная длина целлюлозы ( $y_3$ ).

Проведена обработка результатов реализации экспериментов, выполнен их статистический анализ. Построены математические модели, отражающие зависимость изменений выходных параметров от варьируемых факторов. На основе полученных моделей вычислены оптимальные режимы обработки целлюлозы на ступенях Пк,  $X_{T1}$  и  $X_{T2}$ . В работе использовался программный пакет статистического анализа Statgraphics v5.0.

На рисунке 1 представлены карты Парето для выходных параметров эксперимента на ступени Пк, которые позволили определить значимость коэффициентов уравнений регрессии (математических моделей).



## 8 Электронный архив УГЛТУ

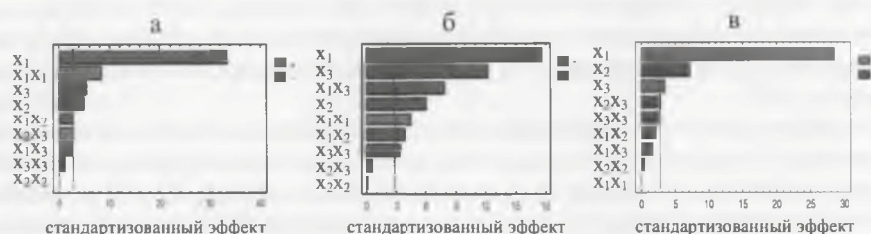


Рисунок 1 – Стандартизованные карты Парето для показателей (ступень Пк): а – степень провара; б – выход; в – белизна.

Все эффекты, пересекающие границу статистической значимости, принимаются как значимые.

Построены также графики диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения (в диссертации).

**Уравнения регрессии**, описывающие ход процесса пероксидно-щелочной делигнификации:

**степень провара**  $y_1 = 76,0 - 14,71 \cdot x_1 - 2,19 \cdot x_2 - 2,41 \cdot x_3 + 7,11 \cdot x_1^2 - 1,3875 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1,3625 \cdot x_1 \cdot x_3 + 1,3625 \cdot x_2 \cdot x_3$ ;

**выход**  $y_2 = 95,1462 - 1,27 \cdot x_1 - 0,44 \cdot x_2 - 0,88 \cdot x_3 + 0,657692 \cdot x_1^2 - 0,3125 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,6375 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,492308 \cdot x_3^2$ ;

**белизна**  $y_3 = 39,7 + 2,7 \cdot x_1 - 0,68 \cdot x_2 + 0,34 \cdot x_3 - 0,3125 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0,52 \cdot x_3^2$ .

Здесь и далее в уравнениях регрессии используются кодированные значения переменных.

Рассчитаны соответствующие коэффициенты детерминации:  $R_1^2 = 99,06 \%$ ,  $R_2^2 = 98,50 \%$ ,  $R_3^2 = 97,77 \%$ . Близость рассчитанных коэффициентов детерминации к 100 % говорит о хороших прогностических свойствах полученных моделей процесса.

Аналогично получены математические модели процессов на ступенях  $X_{T1}$  и  $X_{T2}$ . Карты Парето и графики диагностики отклонения ошибок прогноза значений выходных параметров от нормального распределения имеются в диссертации.

Математические модели позволили оптимизировать условия обработки целлюлозы на ступенях Пк,  $X_{T1}$  и  $X_{T2}$  (таблица 1).

По схеме Пк-Щ- $X_{T1}$ -ЩП- $X_{T2}$ -К проведена отбелка целлюлозы при оптимальных условиях с отбором образцов после каждой ступени. Выполнены анализы, которые позволили проследить характер изменений, происходящих с целлюлозой в процессе отбелки.

Изменения основных характеристик сульфатной хвойной целлюлозы в процессе отбелки показаны в таблице 2.

Для сравнения по разработанной схеме при оптимальных условиях проведена отбелка хвойной целлюлозы, предназначенной для отбелки, производства ЗАО «Интернешнл Пейпер» (степень провара 108 п.е.).



## Электронный архив УГЛТУ

Таблица 1 – Оптимальные условия обработки сульфатной хвойной целлюлозы на ступенях Пк, Хт<sub>1</sub> и Хт<sub>2</sub>

Условия обработки и расходы реагентов, % от а.с.в.	Ступени обработки		
	Пк	Хт <sub>1</sub>	Хт <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,68	-	-
NaClO <sub>2</sub>	-	4,81	2,30
-ед. акт. Cl	-	1,83	0,87
-ед. ClO <sub>2</sub>	-	-	-
Температура, °С	89,93	81,98	86,60
Продолжительность, мин	133,5	115,0	63,0

В соответствии со степенью провара был снижен расход хлорита натрия на ступени Хт<sub>2</sub> до 2 % от абсолютно сухого волокна в ед. акт. Cl (0,8% в ед. ClO<sub>2</sub>). Результаты отбелки: степень провара беленой целлюлозы 4 п.е., белизна 90,3 %.

Таблица 2 – Изменение основных характеристик сульфатной хвойной целлюлозы в процессе отбелки

Показатели целлюлозы	Величины показателей целлюлозы				
	исходной	после отбелки по схемам			
		Пк-Щ	Пк-Щ-Хт <sub>1</sub>	Пк-Щ-Хт <sub>1</sub> -ЩП	Пк-Щ-Хт <sub>1</sub> -ЩП-Хт <sub>2</sub> -К
Степень провара, п.е.	118,0	65,0	18,3	5,6	4,0
Число Каппа	33,6	16,4	5,4	4,3	2,2
Процент делигнификации	-	51,6	84,1	87,3	93,5
Выход беленой целлюлозы, % от небеленой	-	95,9	93,8	92,7	91,5
Медное число, г Cu/100 г целлюлозы	0,29	0,54	0,58	0,35	0,42
Растворимость в цинкате натрия, %	15,83	17,55	17,80	15,93	16,07
Белизна, %	-	41,5	66,3	78,0	87,5
Водоудерживающая способность, % (25 °ШР)	138	144	139	145	140
Разрывная длина, м	11690	10630	9550	9290	9220

Анализ изменений, происходящих с целлюлозой при отбелке по разработанной схеме, показал, что в процессе делигнификации более чем в два раза снижается число Каппа целлюлозы. При этом незначительна ее окислительная деструкция. Умеренное снижение механической прочности целлюлозы в результате отбелки по полной схеме свидетельствует о весьма мягких условиях отбелки (см. рисунок 2).

«Водоудерживающая способность» целлюлозы для изготовления бумаги является очень важным показателем. Из рисунка 3 видно, что водоудерживающая способность целлюлозы, косвенно характеризующая величину удельной поверхности волокон, возрастает на первой ступени отбелки, что, по-видимому, происходит вследствие удаления лигнина. На последующих ступенях отбелки величины ее изменяются в соответствии с изменением pH – несколько снижаются в кислой среде за счет контракции волокон и возрастают на щелочной ступени вследствие их набухания. Соответственно, аналогично изменяется и удельная поверхность волокон.

## Электронный архив<sup>10</sup> УГЛТУ



Рисунок 2 – Изменение показателей механической прочности сульфатной хвойной целлюлозы в процессе отбелки

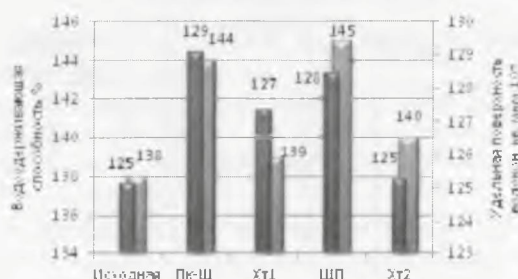


Рисунок 3 – Изменение водоудерживающей способности и удельной поверхности волокон сульфатной хвойной целлюлозы в процессе отбелки

новке Fiber Tester).

Мягкое делигнифицирующее и отбеливающее воздействие на целлюлозу принятой схемы отбелки подтвердилось и ИК-спектрами образцов целлюлозы.

В целом, отбелка целлюлозы с числом Каппа 33,6 по ECF-схеме Пк-Щ-ХТ<sub>1</sub>-ЩП-ХТ<sub>2</sub>-К при разработанных оптимальных условиях позволяет получить целлюлозу белизной 87,5 % при сохранении показателей механической прочности на уровне, соответствующем требованиям ГОСТ 9571 для белевой целлюлозы марки ХБ-2.

Показана также возможность использования разработанных условий для отбелки сульфатной хвойной целлюлозы различной степени провара. Необходимо лишь корректировка расхода отбелочного реагента в соответствии со степенью провара исходной целлюлозы.

На рисунке 4 представлены микрофотографии волокон сульфатной хвойной целлюлозы при увеличении 200х, где отчетливо прослеживаются контракция волокон в кислой среде и их набухание – в щелочной.

Фракционный состав целлюлозы по длине волокон в процессе отбелки изменяется незначительно и лишь на ступени пероксидной делигнификации, что выражается в некотором повышении доли мелких волокон (0,2...0,5 мм) и уменьшении доли длинных волокон (3,0...4,5). Доля мелочи в процессе отбелки изменяется также незначительно в соответствии с делигнификацией целлюлозы (определение на уста-

## Электронный архив УГЛТУ<sup>11</sup>

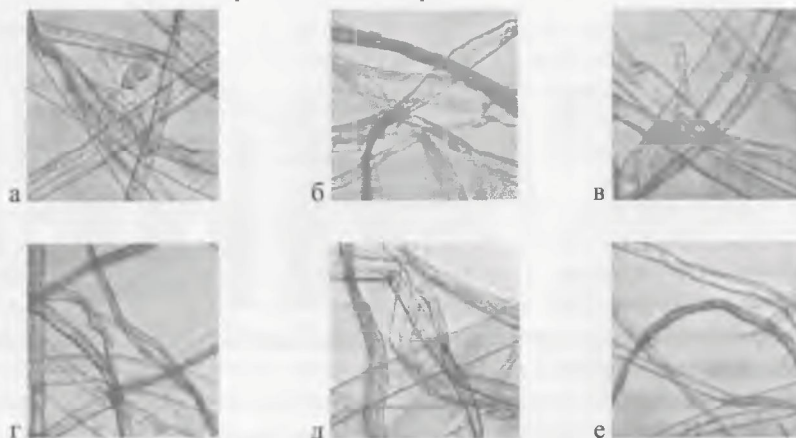


Рисунок 4 – Микрофотографии волокон сульфатной хвойной целлюлозы: а – исходной; б – после Пк; в – после Пк-Щ; г – после Пк-Щ-Хт<sub>1</sub>; д – после Пк-Щ-Хт<sub>1</sub>-ЩП; е – после Пк-Щ-Хт<sub>1</sub>-ЩП-Хт<sub>2</sub>.

**Исследования по отбелке сульфатной лиственной целлюлозы.** Разработанная схема отбелки сульфатной хвойной целлюлозы по ECF-технологии была использована в исследованиях по отбелке сульфатной лиственной целлюлозы.

Поставлены два трехфакторных эксперимента по плану Бокса при разработке условий отбелки целлюлозы на ступенях Пк и Хт<sub>1</sub>. Переменные факторы: расход основного отбельного реагента (Х<sub>1</sub>), температура процесса (Х<sub>2</sub>) и продолжительность обработки (Х<sub>3</sub>). Выходные параметры: на ступени Пк степень провара (у<sub>1</sub>) и выход (у<sub>2</sub>); на ступени Хт<sub>1</sub> степень провара (у<sub>1</sub>), выход (у<sub>2</sub>) и белизна целлюлозы (у<sub>3</sub>).

Проведена обработка результатов реализации экспериментов, выполнен их статистический анализ, получены карты Парето и графики диагностики отклонения прогноза значений. Построены математические модели, отражающие зависимость изменений выходных параметров от варьируемых факторов (приведены в диссертации).

Математические модели позволили оптимизировать условия обработки целлюлозы на ступенях Пк, Хт<sub>1</sub> (таблица 3).

Проведена отбелка сульфатной лиственной целлюлозы по полной схеме Пк-Щ-Хт<sub>1</sub>-ЩП-Хт<sub>2</sub>-К. При этом ступень Хт<sub>2</sub> проводилась при тех же условиях, что и Хт<sub>1</sub>, только с меньшим расходом хлорита натрия (1,5 % в ед. активного хлора, или 0,57 % в ед. ClO<sub>2</sub>); ступени Щ и ЩП – по тем же режимам, что и при отбелке сульфатной хвойной целлюлозы. Результаты отбелки приведены в таблице 4.

## Электронный архив УГЛТУ

Таблица 3 – Результаты оптимизации условий делигнификации (Пк) и отбелки хлоритом натрия (Хт<sub>1</sub>) сульфатной лиственной целлюлозы

Номер эксперимента – ступень обработки	Расходы реагентов, % от а.с.в.	Температура, °С	Продолжительность, мин.
№ 1 – Пк	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - 3,42	62	118
№ 2 – Хт <sub>1</sub>	NaClO <sub>2</sub> - 3,4-ед. акт. хлора (1,29-ед. ClO <sub>2</sub> )	63	148

Для сравнения по разработанной схеме при оптимальных условиях проведена отбелка лиственной целлюлозы, предназначенной для отбелки, производства ЗАО «Интернешнл Пейпер» (степень провара 77

п.е.). В соответствии со степенью провара был снижен расход хлорита натрия на ступенях Хт<sub>1</sub> и Хт<sub>2</sub> до 2 и 1 % от абсолютно сухого волокна в ед. акт. Cl (0,8 и 0,4 % в ед. ClO<sub>2</sub>) соответственно. Результаты отбелки: степень провара беленой целлюлозы 4 п.е., белизна 89 %.

Таблица 4 – Изменение основных характеристик сульфатной лиственной целлюлозы в процессе отбелки

Показатели целлюлозы	Величины показателей целлюлозы				
	исходной	после отбелки по схемам			
		Пк-Щ	Пк-Щ-Хт <sub>1</sub>	Пк-Щ-Хт <sub>1</sub> -ЩП	Пк-Щ-Хт <sub>1</sub> -ЩП-Хт <sub>2</sub> -К
Степень провара, п.е.	94	58	24,8	18	8
Массовая доля лигнина в целлюлозе, %	3,9	1,7	0,9	0,6	0,3
Выход беленой целлюлозы, % от небеленой	-	95,2	94,0	93,2	91,7
Медное число, г Си/100 г целлюлозы	0,17	0,13	0,13	0,13	0,12
Растворимость в цинкате натрия, %	20,8	19,3	19,6	19,1	18,7
Белизна, %	45,8	80,3	80,3	82,5	88,9
Водоудерживающая способность, % (25 °С)	122	151	144	147	140
Разрывная длина, м	9520	9070	8850	8670	8470

Отбелкой целлюлозы по предлагаемой технологии получена целлюлоза белизной 88,9 % при невысоких потерях волокна и весьма умеренном снижении показателей механической прочности (см. рисунок 5), что говорит о довольно мягких условиях обработки целлюлозы на всех ступенях отбелки. Соответственно, показатели, характеризующие степень окислительной деструкции целлюлозы (медное число, растворимость в цинкате натрия), несколько снижаются на стадии делигнификации Пк-Щ и на последующих ступенях изменяются незначительно.

Явления набухания и контракции волокон лиственной целлюлозы в зависимости от pH среды при обработке на различных ступенях выражены менее четко, чем для хвойной целлюлозы.



## Электронный архив УГЛТУ<sup>13</sup>



Рисунок 5 – Изменение показателей механической прочности сульфатной лиственной целлюлозы в процессе отбелки

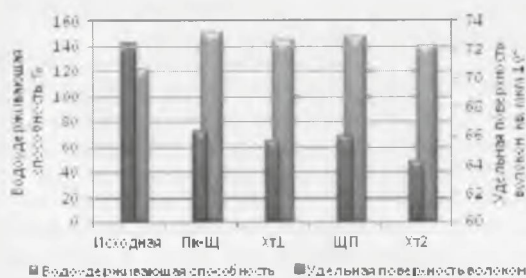


Рисунок 6 – Изменение водоудерживающей способности и удельной поверхности волокон сульфатной лиственной целлюлозы в процессе отбелки

Поскольку отбелка целлюлозы проводится с использованием пероксида водорода и щелочи, массовая доля «вредной» смолы также уменьшается вдвое и в беленой целлюлозе остается всего 6,5 мг/100г целлюлозы (см. рисунок 7).

Результаты фракционирования волокон по длине на установке Fiber Tester показали, что на стадии делигнификации Пк-Щ несколько повышается доля волокон с длиной до 1,0 мм, вероятно, за счет снижения доли волокон длиной 1,0÷2,0 мм; на последующих ступенях отбелки фракционный состав волокон практически не изменяется. Это также свидетельствует о весьма мягком делигнифицирующем и отбеливающем воздействии на целлюлозу принятой схемы отбелки.

Данные выводы подтверждаются и ИК-спектрами образцов целлюлозы.

Это показали и микрофотографии волокон целлюлозы после каждой ступени отбелки.

Однако, можно отметить некоторое снижение в кислой среде и повышение на щелочных ступенях водоудерживающей способности целлюлозы. Вероятно, и при отбелке лиственной целлюлозы имеет место незначительное изменение величины удельной поверхности волокон в зависимости от pH среды (см. рисунок 6).

Для лиственной целлюлозы важное значение имеет массовая доля экстрактивных веществ и «вредной» смолы. Доля общей смолы в лиственной сульфатной целлюлозе невелика и в результате отбелки уменьшается на ~ 50 %.

## Электронный архив<sup>14</sup> УГЛТУ

Сравнение результатов отбелки сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы по разработанной схеме показало, что оптимальные условия отбелки лиственной целлюлозы на различных ступенях более мягкие, чем хвойной: заметно ниже температура процесса и расход отбельных реагентов. Отмечена возможность организации в обоих случаях единого температурного режима всей схемы отбелки. Динамики изменения качественных показателей хвойной и лиственной целлюлозы в процессе отбелки по разработанной схеме аналогичны.

### Разработка ЕСФ-схемы отбелки бисульфитной целлюлозы.

Делигнификация бисульфитной целлюлозы с высоким содержанием лигнина (см. стр. 7) по схеме Пк-Щ связана с высокими расходами пероксида водорода и катализатора. Поэтому на этой стадии отбелки использована обработка гипохлоритом натрия ( $\text{NaClO}$ ) как простой и экономичный способ, позволяющий также снизить смолистость целлюлозы, т.е. полная схема отбелки получила вид Г-Хт<sub>1</sub>-ЩП-Хт<sub>2</sub>-К. С целью снижения расхода  $\text{NaClO}$  делигнификацию проводили только на 30 %.

Поставлено два эксперимента по плану Бокса с целью оптимизации условий обработки целлюлозы на ступенях Хт<sub>1</sub> и Хт<sub>2</sub>. Аналогично исследованиям отбелки сульфатной целлюлозы проведена обработка результатов реализации экспериментов, выполнен их статистический анализ и получены математические модели, которые позволили оптимизировать условия обработки целлюлозы на указанных ступенях.

Отбелкой целлюлозы по указанной схеме при оптимальных условиях получена целлюлоза белизной 88,3 % при выходе 90,8 %. При этом 70 % химических потерь целлюлозы приходится на лигнин, что свидетельствует о весьма избирательном воздействии хлорита натрия на компоненты целлюлозы.

Установлена динамика изменения физико-химических и механических свойств целлюлозы в процессе отбелки. Показатели, характеризующие степень окислительной деструкции (медное число и растворимость в цинкате натрия) в процессе отбелки претерпевают некоторые изменения – величины их несколько повышаются на ступенях отбелки хлоритом натрия, а на ступени ЩП – снижаются, вероятно, вследствие растворения продуктов окисления в щелочной среде. Механическая прочность в процессе отбелки, как и в случае с сульфатной целлюлозой, снижается незначительно на всех ступенях отбелки.

Принятая схема отбелки показала себя весьма эффективной с точки зрения обессмоливания целлюлозы как по общей, так и по «вредной» смоле (см. рисунок 8).

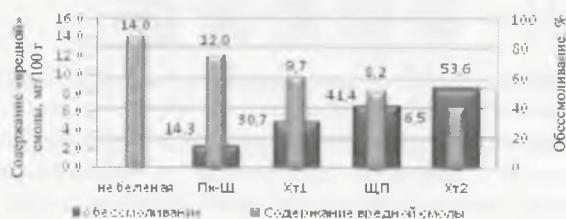


Рисунок 7 – Массовая доля в сульфатной лиственной целлюлозе «вредной» смолы

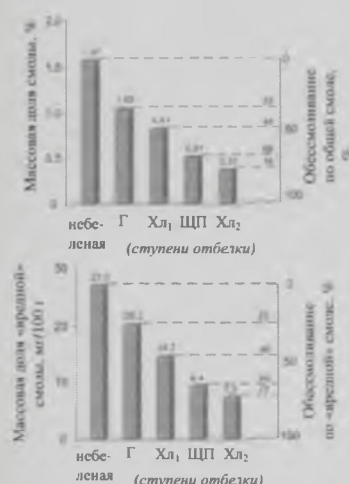


Рисунок 8 – Изменение в процессе отбелки бисульфитной целлюлозы смолистости и массовой доли «вредной смолы»

схема Пк-Щ-ХТ<sub>1</sub>-ЩП-ХТ<sub>2</sub>-К. Отбелка хлоритом натрия эффективна и для бисульфитной целлюлозы, для которой принята схема Г-ХТ<sub>1</sub>-ЩП-ХТ<sub>2</sub>-К.

3. Разработаны условия отбелки сульфатной (хвойной и лиственной) и бисульфитной целлюлозы с применением математического планирования эксперимента, статистической обработки экспериментальных данных, математического моделирования и оптимизации.

4. Выявлены основные закономерности делигнификации и отбелки целлюлозы по разработанной технологии; установлены динамика изменений физико-химических, структурных и морфологических свойств волокон целлюлозы в процессе отбелки и влияние этих характеристик на качественные показатели полученной белевой целлюлозы.

5. Установлена степень окислительной и гидролитической деструкции целлюлозы на различных стадиях процесса делигнификации и отбелки.

6. Отбелка сульфатной лиственной и бисульфитной целлюлозы по предлагаемым схемам обеспечивает обессмоливание по общей смоле на 50 и 75 %, а по «вредной» - на 55 и 70 % соответственно.

7. Определена характеристика сточных вод. Показано, что сточные воды по показателям БПК<sub>5</sub>, ХПК и АОХ отвечают современным природоохранным требованиям.

8. Выполнены ориентировочные расчеты материальных затрат на отбелку сульфатной хвойной и лиственной целлюлозы и показана экономическая целесообразность применения разработанной технологии.

**Экологическая и экономическая оценка отбелки сульфатной целлюлозы по разработанной ЕСF-технологии.** Отбелка сульфатной целлюлозы по схеме Пк-Щ-ХТ<sub>1</sub>-ЩП-ХТ<sub>2</sub>-К по характеристике сточных вод (ХПК, БПК<sub>5</sub>, АОХ) после биологической очистки отвечает современным требованиям, а по результатам экономических расчетов – целесообразна.

#### Общие выводы

1. Разработана ЕСF-схема отбелки сульфатной целлюлозы пероксидом водорода и хлоритом натрия, которая упрощает технологию отбелки за счет исключения КЩО под давлением и производства на предприятии СlO<sub>2</sub> из хлората натрия.

2. Предлагаемая схема отбелки целлюлозы включает делигнификацию целлюлозы пероксидом водорода в кислой среде с последующим щелочением (вместо КЩО) и отбелку ее хлоритом натрия (в кислой среде) в две ступени с промежуточным окислительным щелочением, т.е. получена



A -1406

16

## Электронный архив УГЛТУ

Основные положения диссертации изложены в работах:

1. Синяев К.А. Разработка схемы и условий отбелики сульфатной лиственной целлюлозы / К.А. Синяев, Т.Н. Ковтун // Техническая химия. От теории к практике: материалы II Международной конференции – УрО РАН. – Пермь, 2010. – том 2. – С.235-239.
2. Синяев К.А. Некоторые варианты отбелики бисульфитной целлюлозы по ЕСF и ТСF-технологии / К.А. Синяев, Т.Н. Ковтун // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: материалы IV Всероссийской науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. – Екатеринбург, 2010. – С.227-230.
3. Синяев К.А. Экологически безопасная отбелика сульфатной лиственной целлюлозы // Химия, экология, биотехнология – 2010: материалы XII Региональной науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. – Пермь, 2010. – С.25-28.
4. Синяев К.А. Разработка новой схемы отбелики сульфатной целлюлозы / К.А. Синяев, Ф.Х. Хакимова // Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика: материалы VIII Всероссийской науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пермь, 2010. – С.298-302.
5. Синяев К.А. Исследования отбелики бисульфитной целлюлозы хлоритом натрия / К.А. Синяев, Ф.Х. Хакимова // Целлюлоза. Бумага. Картон. – Москва: ООО «Редакция журнала «Целлюлоза. Бумага. Картон.», 2011. – №5 – С.44-48.
6. Синяев К.А. Пероксид водорода и хлорит натрия в отбелике сульфатной целлюлозы / К.А. Синяев, Ф.Х. Хакимова // Химия, экология, биотехнология – 2010: материалы XII Региональной науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. – Пермь, 2011. – С.114-116.
7. Синяев К.А. Разработка новой схемы отбелики сульфатной целлюлозы // У.М.Н.И.К.: материалы III Студенческого регионального конкурса инновационных проектов. – Пермь, 2011. – С.105-107.
8. Синяев К.А. Отбелика сульфатной лиственной целлюлозы без применения элементарного хлора / К.А. Синяев, Ф.Х. Хакимова // Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика: материалы IX Всероссийской науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пермь, 2011. – С.203-208.
9. Пат. 2445415 Российская Федерация, МПК D21C 9/10. Способ отбелики сульфатной целлюлозы / Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н., Синяев К.А., Носкова О.А.; опубл. 20.03.2012. Бюл. №8.
10. Синяев К.А. ЕСF-отбелика сульфатной лиственной целлюлозы / К.А. Синяев // Химия, экология, биотехнология – 2012: материалы XIV Региональной науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. – Пермь, 2012. – С.119-122.

---

Подписано в печать 27.04.2012. Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1,0  
Формат 60×90/16. Набор компьютерный. Заказ № 1376/2012.

---

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в типографии издательства Пермского национального  
исследовательского политехнического университета  
614600, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.  
Тел.: (342) 219-80-33.